



特 許 願 (A)

昭和 50 年 11 月 19 日

特許庁長官 齋藤 英雄 殿

1. 発明の名称
ウラン採取用吸着材
2. 発明者
伊藤 元
広島県大竹市立戸ノののノ
(ほか 2 名)
3. 特許出願人
〒104 東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地
電話 (272) 4321 (大代表)
(603) 三菱レイヨン株式会社
取締役社長 金澤 脩 三郎
4. 代理人
〒104 東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地
三菱レイヨン株式会社内
(6949) 弁理士 吉沢 敏 夫
5. 添付書類の目録

(1) 明細書	1 通
(2) 図面	1 通
(3) (4) 願書副本	1 通
(3) (4) 委任状	1 通

明 細 書

1. 発明の名称
ウラン採取用吸着材
2. 特許請求の範囲
チタン酸、チタン酸塩、硫化鉛、方鉛鉱、塩基性炭酸亜鉛からなる群より選ばれた 1 種以上の粉末状ウラン吸着性物質、アクリロニトリルを 50 重量 % 以上含有するアクリロニトリル系ポリマー及びアクリロニトリル系ポリマーの良溶媒からなり、ウラン吸着性物質／アクリロニトリル系ポリマーを 5～95／95～5 の重量比で含む分散液を、アクリロニトリル系ポリマーの貧溶媒に添加凝固させてなるウラン採取用吸着材。
3. 発明の詳細な説明
本発明は微量ウラン溶存溶液からウランを採取するためのウラン採取用吸着材に関する。
従来より低品位ウラン鉱の浸出液等の低濃度ウラン溶存溶液からウランを選択的に吸着する

⑬ 日本国特許庁
公開特許公報

- ⑪特開昭 52-63189
- ⑬公開日 昭 52. (1977) 5.25
- ⑫特願昭 50-139009
- ⑭出願日 昭 50. (1975) 11.19
- 審査請求 未請求 (全 4 頁)

庁内整理番号

6939 4A
7047 42

⑫日本分類

1001F2
10 02

⑫ Int. Cl²

B01D 15/00
/
C22B 60/02

識別
記号

103
BAP

物質としてチタン酸、チタン酸塩、方鉛鉱、硫化鉛、塩基性炭酸亜鉛等が知られているが、単体では物理的に強度が低く、例えばカラム方式で使用した場合には微粉末化し、流出する欠点があり、また、かかる欠点を改良したものとしてポリビニルアルコールにチタン酸を反応せしめたチタン化ポリビニルアルコール或いは活性炭にチタン酸を吸着せしめた活性炭-水酸化チタンの複合化吸着材等があるが、いずれも基質中に高濃度のチタン酸を含有させることが困難なために吸着率（吸着材 / 1g 当りのウラン吸着量）が低くウラン採取の経済性に問題がある。

本発明者らはかかる現状に鑑み、低濃度ウラン溶存溶液からウランを採取するに有効な複合化吸着材について改良検討を重ねた結果、ウラン吸着性物質の吸着活性表面積を損わずに強度、向上をはかるために、アクリロニトリル系 ^{ポリマー} 基質に粉末状ウラン吸着性物質を処理してなる複合化吸着材を得るに到つたものである。

すなわち本発明はチタン酸、チタン酸塩、硫

化鉛、方鉛鉱、塩基性炭酸亜鉛からなる群より選ばれた1種以上の粉末状ウラン吸着性物質、アクリロニトリル（以下ANと略称する）を50重量%以上含有するAN系ポリマー及びAN系ポリマーの良溶媒からなる分散液（以下スラリードープと称する）をAN系ポリマーの貧溶媒（以下凝固液と称する）に添加凝固させてなるウラン採取用吸着材を提供するものであり、本発明の吸着材はAN系ポリマーの湿式凝固によつて大きな表面積を持ち、且つ大量のウラン吸着性物質を包含せしめた複合化吸着材であり、更にウラン吸着性物質を含む複合体を湿式で且つ低温度下で形成しうるために、ウラン吸着性物質が何らの化学変化も受けず且つウラン吸着性物質が吸着表面積の広い微粒子でAN系ポリマー中に包含されるために予期以上の吸着性能を有し、更にAN系ポリマー中に包含されるウラン吸着性物質の量は、吸着材の重量に対して多量に含有させることが可能である等の多くの特徴を有している。

$\text{Fe}_2(\text{TiO}_3)_3$ ）、硫化鉛（ PbS ）、方鉛鉱、塩基性炭酸亜鉛（ ZuCO_3 、 $\text{Zu}(\text{OH})_2$ ）からなる群より選ばれた1種以上のものが使用可能であり、且つ表面積を大きくするために少くとも粉末状にする必要があり、粒径としては、少くとも1 μ m以下が好ましい。

粉末状ウラン吸着性物質/AN系ポリマーの重量比は5~95/95~5で好ましくは10~90/90~10である。

AN系ポリマーの良溶媒としては、使用するAN系ポリマーを溶解するものであれば有機溶媒、無機溶媒のいずれも用いることが出来る。例えば有機溶媒としてはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等、また無機溶媒としては塩化亜鉛水溶液、ロタン塩水溶液、硝酸、硫酸等がある。これらの良溶媒の一つにAN系ポリマーを溶解し、且つウラン吸着性物質を分散せしめるのであるが、良溶媒に対する割合はAN系ポリマーは1~20重量%、吸着物質は1~30重量%とするのが適当であ

また本発明の吸着材は、ウラン溶存溶液と接触させる際、吸着材を金網の中に入れてウラン溶存溶液中に浸漬したり、カラムに充填し吸着塔としてウラン溶存溶液を適液させたり、更には、吸着材をマット状に成型し吸着ベッドとして使用する等適用方式に応じ、各種の形態を取り得る。特にAN系ポリマーの凝固の際に剪断力を与えてファイブリッドとした吸着材は好ましい形態である。

本発明の吸着材を得る際に使用されるAN系重合体とは、ANホモポリマーまたはANを50重量%以上含むコポリマーを意味し、ANと共重合可能なモノマーとしては、例えば酢酸ビニル、アクリル酸エステル、スチレン、塩化ビニル或いはスルホン酸基を有するビニルモノマーがあり、これらのモノマーは1種または2種以上組み合わせて用いることが出来る。

ウラン吸着性物質としては、オルソチタン酸（ $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ）、メタチタン酸（ $\text{TiO}(\text{OH})_3$ ）、チタン酸塩（ CaTiO_3 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 FeTiO_3 、

る。

凝固液としては、AN系ポリマーをスラリードープから凝固沈澱せしめることの出来る貧溶媒でスラリードープに使用した良溶媒と十分な混和性を有するものならばいずれでも良いが、得られる吸着材が水との親和性を有するようになるためには水が好ましい。

また水を単独で凝固液とすることも可能であるが、製造される吸着材の強度及び形態の点から貧溶媒と少量の良溶媒の混合液を凝固液とすることがより好ましい。凝固液の組成としては良溶媒の貧溶媒に対する比を体積比で1:0.5~1:7とするのが好ましい。また凝固液のスラリードープに対する比率は、同様に吸着材の強度と形態の点から体積比で5:1以上にすることが好ましい。

本発明による吸着材は低濃度ウラン溶存溶液からウランを採取するのに好適であり、特に低品位ウラン鉱からウランを浸出した微量ウラン溶存溶液中のウランを採取するに有効である。

以下実施例により本発明を説明する。

実施例 1

粒径 200 メッシュのメタチタン酸 / 4 部を N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 48 部に均一に分散せしめ、別に AN 97 重量%と酢酸ビニル 3 重量%のコポリマー 4 部を DMF 34 部に溶解せしめる。両者を混合し、均一組成を有するスラリードープとする。

別に DMF / 30 部と水 350 部の混合溶液を凝固液とし、これを毎分 1000 回転で撹拌しこの中にスラリードープを 5 ml/分 で添加する。凝固物を洗浄液に白濁が認められなくなるまで水洗して吸着材を得た。この吸着材は 70 重量%のメタチタン酸を含有していた。この吸着材をカラム (内径 2 cm, 長さ 50 cm) に充填し、ウランをウラニルトリカーボネート錯アニオン ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) として含む溶液 (ウラン濃度 4.0 mg/l, PH 8.2) を負荷せしめた。その結果吸着材 / 8 当り 24 mg のウランを吸着していた。次に、0.5 規定の塩酸水溶液を流し、吸着

含有量に変化しなかつた。

実施例 4

実施例 1 の吸着材の製造において、メタチタン酸の代りに硫化鉛を用いる以外は実施例 1 と全く同様の操作で吸着材を得た。この吸着材の硫化鉛含有量は 65 重量%であつた。この吸着材をカラムに充填して、実施例 1 の吸着操作と同じウラン吸着テストを行つた結果、吸着材 / 8 当り / 10 mg のウランを吸着した。

次にウランを吸着した吸着材に / モル/l の炭酸ナトリウム溶液を流して溶離した結果、吸着ウラン量の 60% を採取した。この吸着溶離操作の前後で吸着材中の硫化鉛含有量は変化しなかつた。

実施例 5

実施例 2 において、その吸着材を実施例 4 で得た吸着材に代えて用いる他は、実施例 2 と全く同様の吸着操作を行つた。その結果、吸着材 / 8 当り / 2 mg のウランを吸着した。この吸着操作の前後で硫化鉛の含有量は変化しなかつた。

ウラン量の 98% を溶離し、回収した。更に溶離後、再び同じウラン溶液を吸着せしめた結果吸着材 / 8 当り 23 mg のウランを吸着した。これらの吸着溶離操作の前後で吸着材中のメタチタン酸含有量は変化しなかつた。

実施例 2

実施例 1 で得た吸着材を実施例 1 で用いたのと同じウラン溶液中で浸漬撹拌した。12 時間後には吸着材 / 8 当り 25 mg のウランを吸着した。この吸着操作の前後で吸着材中のメタチタン酸含有量に変化しなかつた。

実施例 3

実施例 1 で得た吸着材を実施例 1 の如くカラムに充填し硫酸ウラニル錯アニオンを含む溶液 (ウラン濃度 5 mg/l, PH 3.0) を負荷せしめた。この結果吸着材 / 8 当り 23 mg のウランを吸着していた。次に炭酸ナトリウム / モル/l 水溶液を、ウランを吸着した吸着材に流して、溶離した結果吸着ウラン量の 70% を回収した。この吸着溶離の操作前後で、吸着材中の硫化鉛

実施例 6

実施例 1 の吸着材の製造においてメタチタン酸の代りに塩基性炭酸亜鉛を用いる以外は、実施例 1 と全く同様の操作で吸着材を製造した。この吸着材の塩基性炭酸亜鉛含有量は 68 重量%であつた。この吸着材を実施例 1 のウラン吸着操作で用いたウラン溶液中で撹拌した。12 時間後には吸着材 / 8 当り / 10 mg のウランを吸着した。この吸着操作の前後で吸着材中の塩基性炭酸亜鉛の含有量は変化しなかつた。

実施例 7

実施例 1 の吸着材の製造で用いたのと同じ組成のスラリードープと凝固液を調製する。この二液を二流体ノズルに導き剪断条件下にスラリードープに含まれるコポリマー及びメタチタン酸を繊維状に凝固させ、1 体化物とすることにより吸着材を製造した。この吸着材中には 7 / 重量%のメタチタン酸を含有していた。

この繊維状吸着材を、ウラニルトリカーボネート錯アニオンを含む溶液 (ウラン濃度 2 mg/l,

PH 7.6) 中に10時間浸漬し、次に1モル/lの炭酸ソーダ水溶液で溶離し、吸着材1g当り22mgのウランを採取した。

実施例 8

実施例7の吸着材を硫酸ウラニル錯アニオンを含む溶液(ウラン濃度3mg/l, PH 2.7) 中に12時間浸漬し、次に1モル/lの炭酸ソーダ水溶液にて溶離し、吸着材1g当り22mg/lのウランを採取した。

6 前記以外の発明者

大竹市黒川3の2の6
 かん 寒 竹 嘉 彦

大竹市西栄2の10
 イ 井 手 文 雄

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉 沢 敏 夫

DERWENT-ACC-NO: 1977-47792Y**DERWENT-WEEK:** 197727*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Adsorption material for
collecting uranium from dil.
solns. comprises adsorbent,
acrylonitrile (co)polymer and
solvent

INVENTOR: IDE F; ITO H ; KANCHIKU Y**PATENT-ASSIGNEE:** MITSUBISHI RAYON CO LTD[MITR]**PRIORITY-DATA:** 1975JP-139009 (November 19, 1975)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 52063189 A	May 25, 1977	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 52063189A	N/A	1975JP- 139009	November 19, 1975

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C22B60/02 20060101

CIPS	B01D15/00	20060101
CIPS	B01J20/06	20060101
CIPS	B01J20/32	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 52063189 A

BASIC-ABSTRACT:

Adsorption materials are composed of (1) powdered adsorption materials for uranium selected from titanitic acid, titanates, lead sulphides, galena and basic zinc carbonate, (2) acrylonitrile based polymer (contg. >50 wt.% acrylonitrile, and (3) a good solvent for acrylonitrile based polymer. It is prep'd. for use by adding dispersion contg. adsorption materials for uranium/acrylonitrile based polymer at a wt. ratio of 5 to 95/95 to 5 to a poor solvent for acrylonitrile based polymers so as to be coagulated.

Acrylonitrile based polymers are homopolymer or copolymer with acrylonitrile content of >50% formed from acrylonitrile and vinyl acetate, acrylates, styrene and vinyl chloride, etc. Good solvents are e.g. DMF and dimethyl acetamide as well as nitric acid and sulphuric acid. Poor solvent or coagulation solns. are pref. water.

Materials are suitable for use in collecting uranium from a low conc. soln. of uranium, particularly produced after elution of uranium.

TITLE-TERMS: ADSORB MATERIAL COLLECT URANIUM
DILUTE SOLUTION COMPRISE
ACRYLONITRILE CO POLYMER SOLVENT

DERWENT-CLASS: A14 A97 J01 K05 M25

CPI-CODES: A04-D02; A04-D03; A08-S02; A12-W11C;
A12-W11D; J01-D01; K05-B04A; M25-G25;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 04- 072 074 075 076 273 316 318
332 342 393 398 402 403 479 546
623 624 688 721 034 04- 066 067
072 074 075 076 27& 273 316 318
332 342 393 398 402 403 479 546
623 624 721 034 04- 072 074 075
076 081 27& 273 316 318 332 342
393 398 402 403 479 546 623 624
721 034 04- 055 056 072 074 075
076 27& 273 316 318 332 342 393
398 402 403 479 546 623 624 721
034 04- 061 062 063 072 074 075
076 27& 273 316 318 332 342 393
398 402 403 479 546 623 624 721
034 04- 055 056 061 062 063 066
067 072 074 075 076 081 273 28&
316 318 332 342 393 398 402 403
479 546 623 624 721